

⑨日本国特許庁

⑩特許出願公開

公開特許公報

昭52-117393

⑪Int. Cl.^a
C 08 F 8/28
B 01 D 15/00

識別記号

⑫日本分類 厅内整理番号
26(3) F 121.1 6779-45
13(9) F 26 6939-4A⑬公開 昭和52年(1977)10月1日
発明の数 3
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭吸着剤ポリマーの吸着速度改良法

ツクシン・ピー・オー・ボツク
ス354

⑮特 願 昭52-30243

⑯出 願 昭52(1977)3月18日
⑰優先権主張 ⑪1976年3月25日 ⑫アメリカ国⑱代理人 ハーキュルス・インコーポレー
テッド
アメリカ合衆国デラウェア州ウ
ィルミントン市マーケット・ス
トリート910⑲發明者 アルバート・リチャード・リイ
ド
アメリカ合衆国デラウェア州ホ

⑳代理 人 弁理士 湯浅恭三 外2名

明 著 施

1.【発明の名称】

吸着剤ポリマーの吸着速度改良法

2.【特許請求の範囲】

1. 前述水溶性アクリル酸塩の水溶性ポリマー、(D)水溶性メタクリル酸塩の水溶性ポリマー、(E)アクリルアミドの水溶性ポリマー、(F)任の割合からなるアクリルアミドおよび(D)および(E)で構成した組のうちの一つとのコポリマー、および(G)アクリルアミドとアクリルアミドと共重合可能な第二ビニルポリマーとの共重合でグラフトされた不活性、水溶性ポリサツカライドからなる水より選んだアクリルポリマーについて、前述アクリルポリマーがジビニルモノマーを介して交叉結合しておりその形状は粒状であるか0.2から2粒状のグリオキサールで処理した粒子表面を有することを特徴とするアクリルポリマー。

2. 前10から10重量%のセルロース、アクリルアミドおよびメチレンビスーアクリルアミドを介して交叉結合したアクリル酸のグラフトコポ

リマーにおいて、前述コポリマーは粒状で約0.2から2粒状のグリオキサールで処理した粒子表面を有することを特徴とする特許請求の範囲1のグラフトコポリマー。

3. 任の割合のアクリルアミドおよび水溶性アクリル酸塩のコポリマーにおいて、前述ポリマーがメチレンビスーアクリルアミドを介して交叉結合しておりその形状は粒状で約0.2から2粒状のグリオキサールで処理した粒子表面を有することを特徴とする特許請求の範囲1のコポリマー。

4. アクリルアミド水溶性ポリマー、アクリルアミドと共重合可能な第二ビニルモノマーとアクリルアミドとのコポリマー、アクリル酸ナトリウムの水溶性ポリマー、メタクリル酸ナトリウムの水溶性ポリマー、およびアクリルアミドと共重合可能な第二ビニルモノマーとアクリルアミドとのコポリマーでグラフト電台させたポリサツカライドからなる水より選んだ水に不活性の交叉結合性ポリマーの水分を含む場合は塩水性を過度に増加する方法において、前述ポリマーの粒子表面を約0.2から2

前回のクリオキサーで修理することからなることを特徴とする方法。

5. 品種純度の確認の改良法において、水に不溶性のポリマーがアクリルアミド約10から50%を含むビス-メチレン-ビス-アクリルアミドと改めて結合したアクリル酸ナトリウム50から40%を含むコポリマーをグラフト処合させたセルロースでめらことを特徴とする改良法。

6. 特許出願の範囲 4 の改進法において、冰に不溶性の臭虫殺虫剤ポリマーがタチレンービス・アクリルアミドと臭虫結合したアクリル酸ナトリウムおよびアクリルアミドのコポリマーであることを特徴とする改進法。

7. アクリルアミドホモポリマー、アクリルアミドと共重合可能な二ビニルモノマーとのコポリマー、アクリル酸ナトリウムのホモポリマー、メタクリル酸ナトリウムのホモポリマー、およびアクリルアミドと共重合可能な二ビニルモノマーとのコポリ

マーアでグラフトさせたポリサツカライドから
なら即より泡んだ水に不溶性の交叉結合ポリマー
の水分あるいは液体吸留量を増加する方法に
おいて、固交叉結合ポリマーを非溶性樹
体に分散させたスラリーを作り、弱酸スラリーに
被ポリマーの約0.2からと同量まで相当するクリ
オキサールを加え、被スラリーのpHを約5.5か
ら5.6に調整し、被スラリーから被ポリマーを取
り出し約50から75℃で透析させて純物のス
ラリー液を得ることとからなることを特徴とする
方法。

B. 常温時成の凝固アクリル酸ナトリウムの吸湿性において、水に不溶性の交叉結合ポリマーがアクリルアミド約1日から5日およびビス-メチレン-ビス-アクリルアミドと交叉結合したアクリル酸ナトリウム5日から10日からなるコポリマーをグラフト重合されたセルロースであることを判明する。

9. 仔野川流の航行の改良版において、水位不規則の父父結合次ホリマーがメチレン-ビス-

アクリルアミドと父義結合したアクリル酸ナトリウムおよびアクリルアミドのコポリマーであることを確認する実験。

II). 呼吸用床の成形法の改良において、水に不溶性の癸二烯共聚物ポリマーがアクリルアミド約10%から50%多量のメチレン-ビス-アクリルアミドと癸二烯共聚したアクリル酸ナトリウム50%から40%からなるコポリマーをダラフト成形させガムテープでめんこと呼ぶ被膜とすら改良法

11. 様々な水の種類での成膜において、水に不溶性の癸叉結合状ポリマーがアクリルアミド約1日から5日もかねばメチレン-ビス-アクリルアミドと癸叉結合したアクリル酸ナトリウム50%からりん酸からなるコポリマーをグラフト結合させたデシブンでわいことと呼んでとすら成膜。

5. (異明の説明を説明)

本発明は水に不溶を成る吸着性を有する合成ポリマーの製法に関する。さらに詳しくは、アクリルアミドのポリマーおよびコポリマーを構成とした前記特徴を有する生成物の製法に関する。

問出順番による 1975年10月25日付 U.S.
特許出願 No. 625,332 で、ポリツチカライト-
ポリアクリルアミドグラフトコポリマーを基本と
した感い吸着性を有する物質の製造を開示した。
上記出願に示されているように、アクリルアミド
もあるいはアクリルアミドと共重合可能な
ビニルモノマーたとえばアクリル酸ナトリウム
との混合物はフリラジカル触媒系でセルロースの
存在下および他のアクリルアミドとジビニルエタ
ン結合剤の存在下で同時に重合および交叉結合す
る。得られた生成物は前章的にはセルロースとアクリ
ルアミドコポリマーとの交叉結合状グラフトコポ
リマーである。ジビニルエタノールを介してグラフ
トポリマーあるいはポリツチカライトに強制的に
結合したアクリルアミドも一般よりこれは分離でないと思わ
れる。しかかつて、この生成物は端してグラフト
コポリマーと呼ばれる。グラフト化と交叉結合反
応が同時に起こるほどほとんど不可能でかつ水および
アルカリを非常に多く吸収する性質をもつ物質が得

られる。

グラフト複合したポリサツカタイトの吸水性を評価すらばれに2つの特性が併存するから、その一つは物質の含浸吸水性であり、もう一つは吸水がむづかるときの速達すなわち物質のウイックイング(WICKING)能である。

前述の材料出発に示してあるように、交叉結合したグラフトコポリマーはジビニル交叉結合の組成が比較的小さくても非常に良好な吸水性を有する。しかし交叉結合組成が小さいと生成物が粉未のままに粒状のときに吸水のウイック能が得られない。粉末状のままでも良好なウイック能をもつて生成物を得るために、ジビニル交叉結合剤の市販品グラフトコポリマーのめ1日劣化まで増加するとこれが必殺である。ウイック能の小さい物質はポリマー粒子間と水溶液との初期接触点でゲル化が急速におとりそのため水溶液が強烈剤の表面を通過して内部に浸透する速度が遅くなる。

本発明はたとえばアクリルアミドホモポリマー、

もろいいうこととは過ちくべきことである。というものは以下に記述してあるように、グリオキサール類既に他の交叉結合セルロース強筋剤のウイック能を改良するのに有効とは思えないからである。

本発明の一形式を適用する交叉結合ポリアクリルアミド-ポリサツカタイトグラフトコポリマーはポリサツカタイトであるホスト化合物の存在下でアリーラジカル強筋剤の作用によりアクリルアミドのまゝメタクリルアミドと少くとも一極の第二の水溶性ビニルモノマーおよび水溶性ジビニルモノマーと同時に反応させて得た生成物である。好ましい第二のビニルモノマーはアクリル酸のまゝメタクリル酸およびこれらの中のアルカリ金属塩である。アクリルアミドあるいはメタクリルアミドとのコモノマーとして使用できる別のモノマーの例は2-アクリルアミド-2-メチルブロパンメルホン酸のアルカリ金属塩、スルホプロピルアクリル酸のアルカリ金属塩、1,2-ジメチル-1-ビニルビリジニウムメチルサルフェート

アクリルアミドとジビニルモノマーのコポリマー、アクリル酸ナトリウムあるいはメタクリル酸ナトリウムのホモポリマーあるいはアクリルアミドとジビニルモノマーのコポリマーとグラフト複合させたポリサツカタイトのような水に溶けないを異なったポリマーの水あるいは塩水吸水能の向上法に関するもので、その特徴とするところは前記ポリマーの粒子表面を約10から50μのグリオキサールで処理することからなることである。

水溶性ポリサツカタイトをグリオキサールで処理することはすでに知られている(U.S.特許2,879,268および3,072,635)。これは諸ポリサツカタイトの水に対する溶解性を改進するためにかこなう。この改良はグリオキサールが処理されたポリサツカタイトが熱の水に対する溶解性を減少させ技術的ゲル化を減少させるために可能になるものと考えられる。これは本発明のメカニズムと明確のものであくまでもかくわらず、本発明で示した物質に対してはこの方法は非常に有効で

および2-メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムメチルサルフェートである。

ポリアクリルアミド-ポリサツカタイトグラフトコポリマーとジビニル化合物との交叉結合は上記したビニルモノマーを複合させたときに同様のフリーラジカルメカニズムによつて進行する。好ましい交叉結合剤はメタレン-ビス-アクリルアミド(MBA)である。その他の交叉結合剤はメタレン-ビス-メタクリルアミドおよびたとえば2,5-ジビニルビリジンの四級塩などの四級化合物である。

本方法が適用可能な複合グラフトコポリマーを作らばには種々のポリサツカタイトを用いることができる。たとえば、樹脂強化樹脂、外削した紙、木質ペルプ、たとえば強化したセルロースおよび熱処理したセルロースのような高分子化したポリサツカタイトおよび成形:ハイドロセルロースのようを加水分解したポリサツカタイト;たとえばトウモロコシ、さつまいも、小麦デンプンなどのセの豆豆のデンプンからならかじめゼラチン化

レバゲンブン；グアーゴムおよびセルロース、デンブンおよびたんぱくD.S0.05から0.25のカルボキシメチルセルロースおよびM.S0.05から0.25のヒドロキシエチルセルロースおよびM.S0.3から0.5の交叉結合性ヒドロキシエチルセルロースのようをポリサツカライドなどが用いられる。酸化したセルロース、施用の際および木材バルブが好みしい。

本発明を適用するのに適した好ましい生成物は
ホエストであるポリサンカライド約10から60%
アセト酸および交叉結合アクリルアミドポリマー約
40から90%を含む、アクリルアミド成分
は理論約10から50%の合成ポリマーからなる。
ホエストであるポリサンカライドは約50から60
%の合成ポリマーを含む生成物約40から50%
であることが好ましい。合成ポリマーは約2.0か
ら3.0%のアクリルアミドを含むことが好ましい。
さらに、好ましい生成物はモノマーの過剰量に対
し約0.2から2%好ましくは0.5から2%のジビ
ニル交叉結合剤を含んでいた。

から6.0に順次して、そのあと同じ留置のグリオキサールが粒子表面と皮膜下に残す瞬間脱離しつづけられ、グリオキサールの必要量はポリマーの重合に対し0.2から5%程度で、0.2から2%である。そのためポリマー-エスター-酸塩からとりだし、粗解離で洗つて脂溶性上剤で洗浄する。この操作は他の脱脂剤を用いても同様である。

本植物で得られたの吸着剤は必ず性別にじていろいろの使用用途があらへとくに及ぶとえば女性用衛生巾、婦科用スポンジ、外科用スポンジおよび他の如ておむつなどに有用であらう。その他の用途としてたとえば以下に挙げる。堅所用としての耐酸耐水防振剤および土壌改良剤としてであらう。本植物による吸着能性質のメカニズムについての研究には専らいわば創始されたわけではないが、改良の研究ではクリオサールとポリマーなどの間にあらわる少の物理的結合でもると等を明らかにす。

本級が剛に早急あるいは前述のいずれかの使用

特許昭52-117393(4)
ボリツカタイトとグラフト処合していないいか
つ本発明を適用できることは試合したアクリルアミドかエビアタリル酸ナトリウムボリマー一市販品
であり、アクリルアミドのホモボリマーをもじれば
アクリル酸もじればアクリル酸のアンモニウム
あるいはアルカリ塩類のホモボリマーをもじれば
さらに好ましくはアクリルアミドをもじればメタクリルアミドと化すの利得のアクリル酸もじればメタクリル酸と4コボリマーでもじる。又試合した
アクリルアミドをもじればメタクリルアミドホモ
ボリマーを増加水分解もじれば組成増加水分解して
アセトグループの一端が解離もじれば解離して
併存吸収も可能でロットさらに加水分解して
アミドをもじれば解離からアクリロニトリルをもじ
ればメタクリロニトリルホモボリマーを復用できる
が試合したボリマーをクリオキサールで処理
すれば、はじめに粗ほボリマーだと見なアセ
トンを片の粗溶液に入れてスラリー状とするこ
のスラリーにクリオキサールの希硫酸溶液を搅拌
しながら徐々に加える。スラリーのPHを約5.5

近のようにして用い〇。しかし、樹脂的堆積から、たとえば突起結合したカルボキシメチルセルロース、化学位、木質ペルブらむには樹脂結合のような強度からなる吸着セルロースとブレンドして用いてもよい。各種物の生成物を実験的少量化してもセルロース強加剤等のところよりもその吸着能はかなり太高に作用を及ぼす。

生成物の吸着組合よりドライシング作用はいわゆる“CAP”[キャビリーオアクション]アクション (capillary or wicking action)]法で試験した。CAP板に用いた樹脂はアクリル樹脂ブンフナーロートの首にゴム管を付け、ゴム管の粗端をうらはビニールレットに接付けたものからなる。ビニールレットには試験用液を入れ、成の高さは板がロートのアクリルの底面にちょうど接触するまでとする。ビニールレット内の液の高さは上記アクリルの底部から下口から6.0mmの間の限度のところとする。テストサンプル1.0gをアクリルの上部に成り、サンプル全表面には1から0.0pslの圧力がかかるようになる。つぎにテストモ

開示しビニーレント内の板の限界を試験温度で水す開示として過剰した半端に過したらあらいたく5分間の過剰された生成物をポリマー試料の液量で測定して吸着能を求める。JAPテストに用いた条件は次のとおりである。

- 1) テンセルにかけた圧力は0.11MPaである。
- 2) フリント村グラストから2cm下のビニーレント内の板を用いてセテストをひとつだとの所さは被膜がおどるにつれ過剰的に硬化する。

例 1

交叉結合化セルロース-ポリアクリルアミドグラフトコポリマー（ポリアクリルアミド10wt%、MMA交叉結合剤0.5%を含む）の過剰セトロンに入れてスラリー状とし、このスラリーに搅拌しながらグラフトポリマーに対し0.5%液量のグリオキサールを含む水溶液を滴下して加え、スラリーのpHを約5.5から5.6に調整し、試験で1時間搅拌する。過剰の液体を落し、生成物を叔向アセトンで洗つて脱水下ろして乾燥する。

得られた物はともに1%および0.5%濃度でも水に入れてスラリー状になるとグル化を起こした。これは脱脂剤の余留溶水率（20.0%以上）には硬化のないことを示す。

例 2

以下に示す父樹合状グラフトポリサツカイトドをグリオキサールで処理した。

- 4(a) 0.5%MMAを含むポリサツカイトド5%からなるゼラチン化した小球ダンブン。
- 4(b) 0.5%MMAを含むポリサツカタイトド5%からなるトウモロコシデンブン。
- 4(c) 0.5%MMAを含むポリサツカタイトド5%からなるタマゴム。

これらの熱々についてその実験品のものと併せてJAPテストをとった。各例ともグリオキサール処理したもののが良好なクイック溶出および吸着能を示した。例1にその結果を示す。

例 2

前述したJAP法によって1%NaCl 濃度の過剰液を失重物と未処理の比較対照物（比較対照A）とについて調べた。JAPテストでは、グリオキサール処理した生成物は未処理のものに比べて吸着能を示す。例1にその結果を示す。

例 3

未処化セルロース（コヒルボリアクリルアミド、0.5%MMA交叉結合剤）で作つた第二の交叉結合化グラフトセルロースを例1と同じようにして0.5%グリオキサールで処理した。得られた生成物を上記過剰の比較対照物についてJAPテストしてみた。吸着能および脱脂能とともにグリオキサール処理した方が良好であった。結果を例1に示す。比較対照物およびグリオキサール

表 1

グリオキサール処理した又交結合したグラフトポリマーのJIS Dテストデーター

例	サンプルのタイプ(B)	1%の時間測定における1%NaCl水溶液の吸水量(g/g)									
		1	3	5	10	15	20	25	30	35	40
比較例1	グラフト化セルロース	0.5	0.7	0.8	1.0	1.2	1.4	1.5	1.6	1.6	1.7
1	グリオキサール処理したグラフト化セルロース (0.5%グリオキサール)	1.2	2.4	2.9	5.8	4.4	4.8	5.1	5.5	5.6	5.8
2	グリオキサール処理したグラフト化セルロース (2%グリオキサール)	1.8	3.0	4.0	5.8	6.5	7.0	7.4	7.7	7.9	8.1
比較対照3	グラフト化セルロース	0.6	1.5	1.7	2.7	3.1	3.4	3.8	4.5	4.5	4.7
3	グリオキサール処理したセルロース (0.5%グリオキサール)	1.2	3.0	4.4	6.6	8.1	9.0	9.5	9.9	10.1	10.2
比較対照4-1	グラフト化セラチン・糊小球デンブン	0.4	0.7	0.8	1.1	1.4	1.7	1.9	2.1	2.5	2.5
4-2	グリオキサール処理した小球デンブン (2%グリオキサール)	1.5	3.0	4.6	7.5	8.9	9.6	10.0	10.2	10.4	10.5
比較対照5-1	グラフト化トウモロコシデンブン	0.5	0.5	0.7	0.7	1.2	1.4	1.6	1.7	1.8	1.9
5-2	グリオキサール処理したトウモロコシデンブン (2%グリオキサール)	0.7	1.7	2.8	4.2	6.1	5.7	6.2	6.7	7.0	7.2
比較対照6-1	グラフト化したゴム	0.3	0.4	0.5	0.8	1.2	1.5	1.7	2.3	2.5	3.1
6-2	グリオキサール処理したゴム (2%グリオキサール)	1.2	2.4	3.6	5.0	6.0	6.7	7.2	7.7	8.1	8.7

(b) グリオキサール濃度は交又結合したグラフトポリマーの濃度に対するものである。

例 5

アクリルアミド約70%およびアクリル酸ナトリウム30%のコポリマーを0.5%NaClと交又結合させ、その致死濃度を例1に示すかのように2%のグリオキサールで処理した。得られた生成物および其濃度の比較試験についてのJIS Dテストのデーターを表2に示す。

例 6

アクリルアミド約70%およびアクリル酸ナトリウム30%のコポリマーを0.25MNaClで交又結合させ、例5の操作を複数回した。JIS Dテストのデーターを表2に示す。

例 7

アクリルアミド約70%およびアクリル酸ナトリウムのコポリマーを0.5%NaClと交又結合させ、例5の操作を複数回した。表2に示すデーターを示す。

例 8

0.5%NaClと交又結合させたポリ(アクリル酸ナトリウム)を2%グリオキサールで処理し、

JIS Dテストにより致死濃度をテストした結果を表2に示す。

例5から8の各例において、本発明の生成物は未処理のものに比べて致死濃度および致死濃度ともに良好であつた。

表 2

グリオキサール処理した又又結合アクリルアミドコポリマーのGATテストデーター

例 比較対照5	サンプルのタイプ ^(a)	NaClの時間経過における1% NaCl濃度の吸収度 (m/9)									
		1	3	5	10	15	20	25	30	35	40
	又又結合したアクリルアミド-アクリル酸ナトリウムコポリマー (0.5% MAA)	0.5	0.5	0.7	1.1	1.4	1.5	1.7	2.0	2.1	2.2
5	又又結合したアクリルアミド-アクリル酸ナトリウムコポリマー (0.5% MAA)	1.5	3.5	4.7	6.5	8.0	8.8	9.6	10.1	10.7	11.0
比較対照6	又又結合したアクリルアミド-アクリル酸ナトリウムコポリマー (0.2% MAA)	0.5	0.6	0.7	0.9	1.1	1.2	1.5	1.4	1.5	1.6
6	又又結合したアクリルアミド-アクリル酸ナトリウムコポリマー (0.2% MAA)	1.7	3.5	5.1	6.4	8.4	9.1	9.5	9.7	9.7	10.1
比較対照7	又又結合したアクリルアミド-アクリル酸ナトリウムコポリマー (0.5% MAA)	0.2	0.6	0.7	1.0	1.2	1.5	1.4	1.6	1.6	1.7
7	又又結合したアクリルアミド-アクリル酸ナトリウムコポリマー (0.5% MAA)	1.1	2.7	4.2	6.5	7.7	8.7	9.5	9.8	10.2	10.5
比較対照8	又又結合したポリ(アクリル酸ナトリウム) (0.5% MAA)	0.2	0.3	0.5	0.6	0.7	0.8	1.0	1.1	1.2	1.4
8	又又結合したポリ(アクリル酸ナトリウム) (0.5% MAA)	0.8	2.0	2.9	4.0	6.1	6.7	7.6	8.0	8.3	8.5

(a) グリオキサール処理は又又結合したポリマーの凝集に対するものである。

例 9

その他の又又結合能有する既知の又又結合
セルロースについては本発明は有効ではないと
を示すために、一塊の又又結合セルロース
セルロース (ジメジ) について実験のもの
と併記したものについてナストした。グリオキサ
ール処理結果のようにしておとなつかの結果を
述べて示す。

先ずでわかるように、エビクロロヒドリン又又
結合 (ジメジ) のみがグリオキサール処理すると
わずかに出汁となる。その場合でも改良は非常に
困難であつて市販としては魅力はない。その他の
場合には改良できないばかりかワニツヤングの劣
化するからである。

表 3

クリオキアーレ処理した後又加熱したRUM(1)のCAPテストデータ

番号	サンプルのタイプ(2)	MgOの初期濃度が約1%のRUMの吸収率(%)									
		1	5	2	10	15	20	25	30	35	40
B 8	エビタロビドリン処理したRUM(側面化した)	1.7	4.0	5.6	8.6	10.5	11.3	11.7	12.2	12.5	12.5
B 9	クリオキアーレ処理したRUM(ノカクリオキアーレ)	2.0	6.1	8.6	11.6	12.2	13.0	13.4	13.7	14.0	14.1
B 10	側面化した化粧品から出でて又分離された RUM(側面で分けた)	2.0	5.5	7.7	10.5	11.0	11.1	11.1	11.1	-	-
B 11	クリオキアーレ処理したRUM(ノカクリオキアーレ)	4.1	6.8	7.2	9.2	9.7	9.0	9.2	9.5	9.4	9.5
B 12	クリオキアーレ処理したRUM(ノカクリオキアーレ)	4.7	7.4	8.0	8.8	9.2	9.4	9.5	9.6	9.7	9.7
B 13	側面化した化粧品から出でて又分離されたRUM	1.2	5.5	5.0	8.7	9.4	9.4	9.0	9.7	9.7	-
B 14	クリオキアーレ処理したRUM(ノカクリオキアーレ)	1.9	3.0	2.4	3.7	6.0	8.9	8.2	8.2	6.2	6.2
B 15	化粧品から出でて又分離されたRUM	2.6	6.3	8.9	10.0	10.1	10.2	10.2	10.2	-	-
B 16	クリオキアーレ処理したRUM	3.1	5.5	6.0	6.7	8.0	8.1	8.5	8.5	9.0	9.5

(2) クリオキアーレ処理したRUMの側面で分けたもの